

eine halbe negative Ladung tragen. Damit sind beide Kriterien für metallisches Verhalten – reine Stapel und gebrochene Ladung – erfüllt. Die Gleichstromleitfähigkeit beträgt bei Raumtemperatur $12 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [8]; nähere Untersuchungen der Transporteigenschaften sind im Gange. Es fällt auf, daß die tcnq-Moleküle längs des Stapels eine für tcnq-Salze seltene Zickzack-Anordnung bilden (Abb. 3), wie sie für die Radikalkationenstapel einiger organischer Supraleiter typisch ist[2b].

Senkrecht zu den tcnq-Stapeln gibt es einen zweiten Stapeltyp (Abb. 1): gemischte Stapel aus jeweils zwei Komplexkationen und einem Anion tcnq⁰ mit voller negativer Ladung. Solche gemischte Stapel treten bei Charge-Transfer-Komplexen wesentlich häufiger auf als getrennte Stapel[1], wenn auch die beobachtete Reihenfolge (ein Akzeptor nach jeweils zwei Donoren) selten ist. Diese Stapel führen nicht zu hoher elektrischer Leitfähigkeit. Die Titelverbindung 2 repräsentiert durch das Vorliegen sowohl reiner als auch gemischter Stapel, die senkrecht zueinander angeordnet sind, einen neuen Strukturtyp für molekulare Elektronenleiter.

Eingegangen am 8. August 1984 [Z 953]

- [1] a) J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 79; b) P. Delhaes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 96 (1983) 229.
 [2] a) T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito, H. Inokuchi, *Chem. Lett.*, im Druck. b) K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2440.
 [3] H. Endres, *Angew. Chem.* 94 (1982) 548; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 524; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1309.
 [4] H. Endres, A. Bongart, D. Nöthe, I. Hennig, D. Schweitzer, H. Schäfer, H. W. Helberg, S. Flandrois, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
 [5] Kristallzucht: In einem Reagensglas wird eine Lösung von Li(tcnq) in 1-Butanol mit einer Lösung von $[\text{Pt}(\text{oaoH}_2)_2]\text{Cl}_2$ in Methanol überschichtet. Neben einer großen Menge nadelförmiger Kristalle von 1 erhält man nach einigen Tagen einzelne Kristalle von 2, die sich durch ihr tafelförmiges Aussehen gut erkennen lassen.
 [6] Triklin, P1, $a = 636.04(7)$, $b = 1117.3(2)$, $c = 1743.3(2)$ pm, $\alpha = 87.98(1)$, $\beta = 80.21(1)$, $\gamma = 87.14(1)^\circ$, $V = 1219 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber}} = 2.01 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu_{\text{ber}} = 58.8 \text{ cm}^{-1}$; monochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, 7300 beobachtete ($I > 3\sigma(I)$), unabhängige, empirisch absorptionskorrigierte Reflexe, $R_{\text{int}}(R) = 0.036(0.040)$ unter Berücksichtigung von 16 der 17 symmetrieunabhängigen H-Atome. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51090, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [7] S. Flandrois, D. Chasseau, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 2744.
 [8] I. Hennig, D. Schweitzer, persönliche Mitteilung.

Carbaboranyl-Nickel-Komplexe mit dem neuen η^5 -2,3,5-Tricarbahehexaboranyl-Liganden**

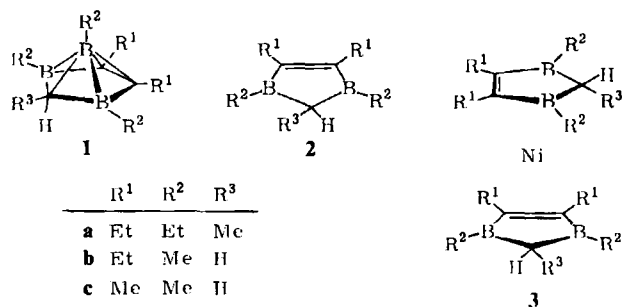
Von Thomas Kuhlmann, Hans Pritzkow, Ulrich Zenneck und Walter Siebert*

In memoriam Earl M. Muellerthies

Polyedrische *nido*-Dicarbaborate $\text{C}_2\text{B}_{n-2}\text{H}_n^{2-}$ reagieren an den pentagonalen Öffnungen mit Metallionen und Metallkomplexfragmenten zu *closo*-Carbametallaboranen[1]. Vom *nido*-Tricarbahehexaborat-Ion $\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_6^{2-}$ sind Alkylderivate des 2,3,4-Isomers[2] und Tricarbonylmangan-Komplexe $(\eta^5\text{-C}_3\text{B}_3\text{H}_4\text{R}_2)\text{Mn}(\text{CO})_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) bekannt. Versuche zur Herstellung des 2,3,5-Tricarbahehexaborans 1 aus dem 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-diborol 2 und potentiellen Borandiyl-Generatoren verliefen bisher erfolglos[3].

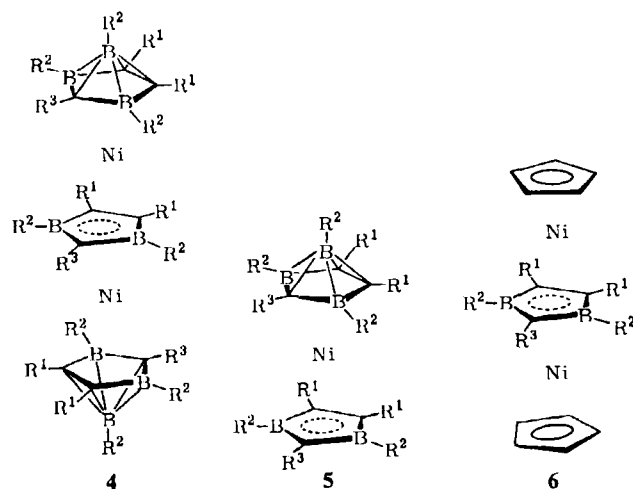
* Prof. Dr. W. Siebert, T. Kuhlmann, Dr. H. Pritzkow, Dr. U. Zenneck, Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt.



Schema 1.

Wir berichten über die unerwartete Bildung der $(\eta^5\text{-}2,3,5\text{-Tricarbahehexaboranyl})\text{nickel}$ -Komplexe 4, 5 und $\text{Ni}(\text{5})_2$ bei Umsetzungen von Bis(allyl)nickel mit 2 im Molverhältnis 1:2. Erstmals ist der grüne, paramagnetische Bis(carbaboranyl)tripeldecker-Sandwich 4b in Spuren bei der Synthese von $\text{Bis}[\eta^5\text{-allyl}(\mu, \eta^5\text{-}2,3\text{-dihydro-1H-1,3-diborol})\text{nickel}]\text{nickel}$ -Komplexen erhalten worden[4]. Aus dem Primärprodukt 3b entstehen 4b[5] sowie wenig diamagnetisches 5b[5] und $\text{Ni}(\text{5b})_2$ durch Methylborandiyl-Übertragung und Aufstockung in einem noch zu klärenden Reaktionsablauf. Den Beweis der Carbaboranbildung aus 3 lieferte die Umsetzung von $\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ mit 2c unter milden Reaktionsbedingungen. Der goldgelbe Sandwich-Komplex 3c[6] wandelt sich langsam bei 20°C in 4c, den türkisfarbenen Tetradecker-Sandwich-Komplex $\text{Ni}(\text{5c})_2$ sowie in dunkle Oligomere[7] um. Im Gegensatz dazu wird bei dem sterisch gut abgeschirmten 3a keine (Tricarbahehexaboranyl)nickel-Komplexbildung beobachtet[8].



Schema 2. a, b, c: siehe Schema 1.

Aus massenspektrometrischen Untersuchungen von 4b und den NMR-Daten des diamagnetischen Anions 4b⁰[5] folgt eine Tripeldecker-Sandwich-Anordnung, die durch eine Röntgen-Strukturanalyse bewiesen wird[9]. Im Molekül (Abb. 1) nehmen die benachbarten Liganden annähernd *trans*-Konformation ein. Die Ebenen durch den zentralen Ring und die Basis der Carbaboranyl-Liganden (Abweichungen $\leq 0.04 \text{ \AA}$) sind parallel, die Ni-Atome befinden sich näher am Carbaboranyl-Ring als am μ -Liganden (1.69, 1.70 bzw. 1.73, 1.74 \AA). Im Carbaboranyl-Sandwich 5b sind Bindungslängen und -winkel ähnlich wie in 4b[10]. Da die isolobalen $\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_6^{2-}$ - und $\text{C}_5\text{H}_5^{2-}$ -Liganden jeweils fünf Elektronen zur Komplexbindung beisteuern, sind die 2,3,5-Tricarbahehexaboranyl-Verbindungen 4, 5 und $\text{Ni}(\text{5})_2$

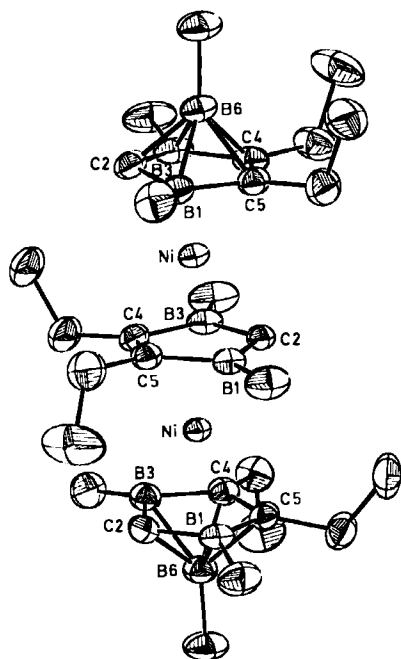


Abb. 1. Struktur von **4b** im Kristall. Wichtige Abstände [Å] (Standardabweichungen ± 0.005 Å) Carbaboranyl-Ligand: B1(3)–C2 1.549–1.559, B1(3)–C4(5) 1.558–1.566, C4–C5 1.484, 1.485, B6–B1(3) 1.810–1.822, B6–C2 1.661, 1.674, B6–C4(5) 1.694–1.730; μ -Ligand: B1(3)–C2 1.534, 1.542, B1(3)–C4(5) 1.586, 1.577, C4–C5 1.436.

die elektronischen Analoga zu den η^5 -Cyclopentadienyl(2,3-dihydro-1*H*-1,3-diborolyl)nickel-Komplexen. Somit hat **4** wie der paramagnetische Tripeldecker-Sandwich $6^{[1]}$ 33 Valenzelektronen.

Eingegangen am 23. Juli,
ergänzt am 10. September 1984 [Z 935]

- [1] M. F. Hawthorne in E. L. Muetterties: *Boron Hydride Chemistry*, Academic Press, New York 1975; R. N. G. Grimes in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry* 1. Pergamon Press, Oxford 1982, S. 459.
[2] J. W. Howard, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 263.
[3] K. Stumpf, unveröffentlicht.
[4] T. Kuhlmann, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1983; T. Kuhlmann, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* B39 (1984) 1046.
[5] **4b/5b**: 2.8 mmol $\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ und 5.4 mmol **2b** werden in 10 mL Toluol 20 min am Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels

6 H), 1.07 (t, 6 H), 1.8–2.3 (m, 8 H), 3.95 (s, 1 H), 4.20 (s, 1 H). MS: $m/z = 378$ (M^+ , 100%). ^{11}B -NMR (C_6D_6): $\delta = -3.9$ (s, 1 B, apex), 13.4 (s, 2 B), 37 (br., 2 B, $\eta^5\text{-C}_5\text{B}_2$). **3b** wandelt sich bei 20°C analog **3c** in **5b** und $\text{Ni}(\text{5b})_2$ um [8].

- [6] **3c**: 4.5 mmol $\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ und 9.2 mmol **2c** [12] werden in 20 mL Petroether 30 min bei 20°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels ergibt die Sublimation ab 50°C/10 $^{-3}$ Torr **3c** (2.8 mmol, 62%; $\text{Fp} > 60^\circ\text{C}$ (rasche Umwandlung)). ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -2.32$ (d, 2 H), 0.13 (d, 2 H), 0.39 (s, 6 H), 0.70 (s, 6 H), 1.48 (s, 6 H), 1.59 (s, 6 H). ^{11}B -NMR (C_6D_6): $\delta = 45.1$ (s, 2 B), 39.4 (s, 2 B). MS: $m/z = 298$ (M^+ , 77%).
[7] $\text{Ni}(\text{5c})_2$: Beim Umkristallisieren von **3c** in CH_2Cl_2 entsteht eine tiefgrüne Lösung, aus der durch Sublimation ab 155°C/10 $^{-3}$ Torr $\text{Ni}(\text{5c})_2$ isoliert wird. ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -0.84$ (s, 6 H), 0.63 (s, 12 H), 0.69 (s, 12 H), 1.41 (s, 12 H), 1.43 (s, 12 H), 3.04 (s, 2 H), 3.08 (s, 2 H). MS: $m/z = 702$ (46%). Der Sublimationsrückstand enthält laut EI-, FID- und FAB-Massenspektren Oligomere mit Massendifferenzen von 177 ($\approx {}^{58}\text{Ni}(\text{C}_3{}^{11}\text{B}_2\text{Me}_2\text{H})$, Stapeleinheit der Oligomere) und den berechneten Isotopenmustern.
[8] W. Siebert, J. Edwin, W. Herter, unveröffentlicht.
[9] **4b**: $P2_1/a$, $a = 24.821(7)$, $b = 15.043(5)$, $c = 9.256(4)$ Å, $\beta = 94.36(2)^\circ$, $V = 3446.1$ Å 3 , $Z = 4$; $R = 0.037$ für 6933 beobachtete Reflexe (Stoeck-Winkel diffraktometer, MoK α). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50994, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[10] H. Pritzkow, unveröffentlicht.
[11] J. Edwin, M. Bochmann, M. C. Böhm, D. E. Brennan, W. E. Geiger, C. Krüger, J. Pebler, H. Pritzkow, W. Siebert, W. Swiridoff, H. Wadepohl, J. Weiss, U. Zenneck, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2582.
[12] W. Siebert, U. Ender, W. Herter, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

Cyclisierung von 3-Allyloxycarbonsäuren zu Tetrahydrofuranen durch Kolbe-Elektrolyse**

Von Matti Huhtasaari, Hans J. Schäfer* und Lisa Becking
Professor Wolfgang Lüttke zum 65. Geburtstag gewidmet

5-Hexenyl-Radikale cyclisieren in einer 5-*exo-trig*-Reaktion^[1] zu Fünfringen^[2]. Diese Addition wurde jüngst für elegante Synthesen carbo-^[3] und besonders heterocyclischer^[4] Fünfringe genutzt.

Bei der gemischten Kolbe-Elektrolyse ungesättigter Carbonsäuren $\text{R-CH=CH-(CH}_2)_n\text{-CO}_2\text{H}$ fanden wir für $n = 4$ bzw. 5 als Nebenprodukte substituierte Cyclopentane bzw. Cyclohexane^[5]. Wir können nun zeigen, daß sich diese anodische Cyclisierung zur Umwandlung von 3-Allyloxycarbonsäuren **2** in substituierte Tetrahydrofurane **5** anwenden läßt (Tabelle 1). Die 3-Allyloxycarbonsäuren

Tabelle 1. Gemischte Kolbe-Elektrolyse von 3-Allyloxycarbonsäuren **2** mit Carbonsäuren **3** zu substituierten Tetrahydrofuranen **5** (und Ethern **6**).

| Nr. | R ¹ | R ² | Carbonsäuren R ³ | R ⁴ | 2 : 3 [a] | Ausb. [%] | Produkte | Ausb. [%] |
|-----|----------------|------------------------------------|--------------------------------|----------------|---|-----------|------------|-----------|
| 1 | 2a | H | H | 3a | CH ₃ | 1 : 4 | 5aa | 36 [b] |
| 2 | 2b | H | CH ₃ [c] | 3a | CH ₃ | 1 : 3 | 5ba | 42 [b] |
| 3 | 2c | H | H | 3a | CH ₃ | 1 : 3 | 5ca | 71 [b] |
| 4 | 2d | CH ₃ | H | 3a | CH ₃ | 1 : 4 | 5da | 70 [b] |
| 5 | 2d | CH ₃ | H | 3b | (CH ₂) ₄ CH ₃ | 1 : 4 | 5db | 52 |
| 6 | 2d | CH ₃ | H | 3c | (CH ₂) ₄ CO ₂ CH ₃ | 1 : 4 | 5dc | 41 |
| 7 | 2e | -(CH ₂) ₂ - | H | 3a | CH ₃ | 1 : 3.5 | 5ea | 65 [b] |
| 8 | 2e | -(CH ₂) ₂ - | H | 3d | (CH ₂) ₂ CO ₂ CH ₃ | 1 : 5 | 5ed | 41 [d, e] |
| 9 | 2e | -(CH ₂) ₂ - | H | 3e | CH ₂ CO ₂ CH ₃ | 1 : 4 | 5ee | 43 [e, f] |
| 10 | 2f | -(CH ₂) ₃ - | H | 3a | CH ₃ | 1 : 3 | 5fa | 53 [b] |

[a] Molverhältnis. [b] Gaschromatographisch bestimmte Ausbeute. [c] *trans*-Isomer. [d] $\text{R}^4 = (\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$. [e] Nach Verseifung. [f] $\text{R}^4 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$.

sublimiert ab 65°C/10 $^{-2}$ Torr **5b** (0.05 mmol, 2%, $\text{Fp} = 47^\circ\text{C}$) und ab 130°C/10 $^{-2}$ Torr **4b** (0.2 mmol, 15%, $\text{Fp} = 81^\circ\text{C}$); MS: $m/z = 609$ (M^+ , 100%). **4b**⁺ (erhalten aus **4b** und Kalium): ^1H -NMR ([D₄]THF): $\delta = -0.85$ (s, 6 H, B–CH₃, apex), 0.44 (s, 12 H), 0.55 (s, 1 H), 0.63 (s, 6 H), 1.03 (t, 12 H), 1.18 (t, 6 H), 1.61 (q, 4 H), 1.8–1.9 (m, 8 H), 2.23 (s, 2 H). ^{11}B -NMR ([D₄]THF): $\delta = 10$ (br., 6 B), -24.7 (s, 2 B, apex). **5b**: ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -0.51$ (s, 3 H), 0.53 (s, 6 H), 0.74 (s, 6 H), 0.87 (t,

[*] Prof. Dr. H. J. Schäfer, Dr. M. Huhtasaari, cand. chem. L. Becking
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléansring 23, D-4400 Münster

[**] Anodische Oxidation, 32. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 31. Mitteilung: D. Hermeling, H. J. Schäfer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 233.